



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 17 019 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 09 C 1/00
C 09 D 5/36
C 09 D 17/00
C 09 D 11/02

②1 Aktenzeichen: P 43 17 019.6
②2 Anmeldetag: 21. 5. 93
④3 Offenlegungstag: 2. 12. 93

DE 43 17 019 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
27.05.92 DE 42 17 543.7

⑦1 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦2 Erfinder:
Glausch, Ralf, Dr., 6100 Darmstadt, DE

⑤4 Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Pigmente, die mit einer Polymerverbindung der Formel
$$-(\text{CH}_2-\text{CM}^1\text{M}^2)_n- \text{ oder } -(\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_y-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-)_n-$$

worin M¹, M², n, x und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, oder mit einem unsubstituierten oder substituierten Melaminharz beschichtet sind, sowie deren Herstellungsverfahren und Verwendung.

DE 43 17 019 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente sowie deren Herstellungsverfahren und Verwendung.

5 Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden beschichteten Glimmerplättchen finden in vielen technischen Gebieten Verwendung.

Die immer größer werdende Einsetzbarkeit dieser Pigmente in unterschiedlichen Bereichen erfordert zunehmend die Entwicklung oberflächenbelegter und modifizierter Pigmente, um letztlich die Verträglichkeit der Substrate mit weiteren Komponenten innerhalb technischer Zusammensetzungen zu gewährleisten. Die Pigmente finden sowohl zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und dergleichen als auch in kosmetischen Zubereitungen Verwendung.

Für das große Einsatzgebiet der Pigmente benötigt man Pigmente hervorragender photochemischer Stabilität sowie guter Haltbarkeit und der Fähigkeit, Lackierungen und Überzügen einen hohen Glanz zu verleihen.

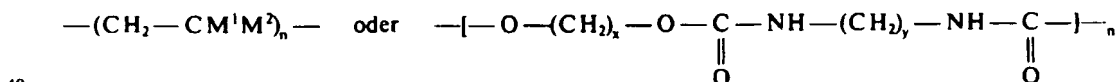
Bei der Einarbeitung von Perlglanzpigmenten in Lacksysteme kommt es unter bestimmten Bedingungen zum Fehlverhalten der Pigmente in der Lackschicht. Diese Fehlorientierung der Pigmente führt zu einem schlechten Redispersieverhalten. Ein grundsätzliches Problem ist die starke Neigung von Pigmenten zur Bildung von Agglomeraten, in denen die Pigmente stapelförmig und kartenhausähnlich aufeinanderliegen und aufgrund von starker Adhäsion nur schwer wieder zu separieren sind.

Weiterhin ist bekannt, daß durch nachträglich auf Pigmente aufgebraute Schichten, die Pigmentstabilität gegenüber Bewitterung, d. h. Feuchtigkeit und Sonnenlicht erhöht wird. Bisher waren diese Oberflächenschichten anorganischer bzw. anorganischer/organischer Natur.

Es ist an sich bekannt, Pigmente mit organischen Substanzen zu beschichten. So werden beispielsweise in der DE 37 12 289 Perlglanzpigmente zur Verbesserung der Rieselfähigkeit mit einer gesättigten Monocarbonsäure überzogen. In der NL 7114475 wird die Beschichtung von Pigmenten mit Natriumstearat beschrieben. Weiterhin sind Beschichtungen von Pigmenten mit Polyesterharzen aus der JP 173033/1989 bekannt. Die Beschichtungsverfahren sind jedoch teilweise sehr aufwendig oder die beschichteten Pigmente sind nur begrenzt einsetzbar.

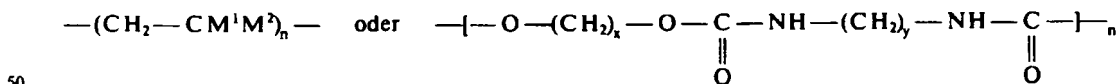
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Beschichtung von Perlglanzpigmenten mit organischen Substanzen zu finden. Insbesondere sollen die Substrate kompatibel für die verschiedensten Formulierungen sein, ohne die dabei typischen Eigenschaften von Perlglanzpigmenten einzubüßen. Es bestand unter anderem ein Bedürfnis nach oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmenten, die ohne Verlust ihrer Pigmenteigenschaften in Formulierungen eingearbeitet werden können. Häufig dabei auftretende Nachteile sind etwa der Pigmentschock, d. h. Agglomeratbildung bei der Einarbeitung aufgrund von Unverträglichkeiten oder etwa Pigmentmigration.

Diese Aufgabe wurde durch die vorliegende Erfindung gelöst. Es wurde nämlich gefunden, daß durch die Beschichtung von Perlglanzpigmenten mit Polymerverbindungen der Formel



worin M^1 , M^2 , n , x und y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, oder mit unsubstituierten oder substituierten Melaminharzen das Fehlverhalten der Pigmente in Formulierungen signifikant reduziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind daher oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente mit 0,5–20% einer Polymerverbindung der Formel



worin

M^1 H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, ---COOR , ---NH_2 , ---COOH oder CONH_2

M^2 H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen

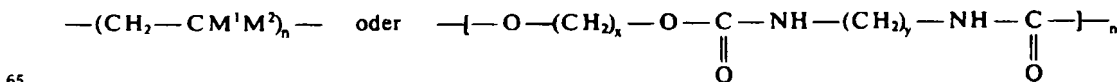
55 R Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,

x und y jeweils unabhängig voneinander 1–10, und

$n > 1000$

bedeuten, oder einem unsubstituierten oder substituierten Melaminharz überzogen sind.

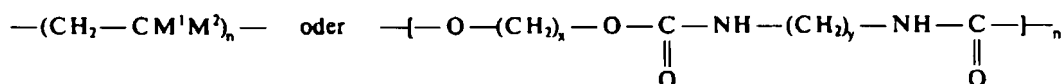
Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Perlglanzpigmente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Perlglanzpigment mit einem Polymerharz der Formel



worin M^1 , M^2 , n , x und y die oben angegebene Bedeutung besitzen oder mit einem unsubstituierten oder substituierten Melaminharz beschichtet.

Als Ausgangsmaterial für die oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente können alle üblichen Perlglanzpigmente verwendet werden, wie z. B. Wismutoxychlorid, mit Wismutoxychlorid beschichteter Glimmer oder plättchenförmige Metalloxide, insbesondere plättchenförmige Eisenoxide. Besonders bevorzugt werden jedoch Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden, insbesondere Titandioxid und/oder Eisenoxid beschichteten Glimmerschuppen eingesetzt. Alle diese Pigmente sind bekannt und nach bekannten Methoden herstellbar, als auch im Handel erhältlich, z. B. unter dem Warenzeichen Iridin von der Fa. E. Merck, Darmstadt. Eine Beschreibung dieser Pigmente und einiger Herstellungsverfahren findet sich beispielsweise in den deutschen Patentschriften 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545 und 25 22 572, den europäischen Patentschriften 14382 und 68311 und dem US-Patent 4373963.

Zur Beschichtung der Perlglanzpigmente werden unsubstituierte und substituierte Melaminharze, wie z. B. Acrylatmelamin, sowie alle bekannten Polymerverbindungen der Formel



eingesetzt.

Geeignete Polymerverbindungen sind z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylamid, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetamid, Polyurethane sowie Polyester. Als Polymerverbindungen werden insbesondere Polyethylen- und Polypropylenwachs bevorzugt.

Unter dem Begriff Wachs sind Polymere zu verstehen, auf Basis von Acrylaten, die in der Regel einen Erweichungsbereich von etwa 80 bis etwa 150°C, insbesondere von etwa 100 bis 130°C aufweisen.

Eine Beschichtung mit 0,5–20 Gew.% bezogen auf das Pigmentgewicht, hat sich als geeignet herausgestellt. Bei der Beschichtung mit Melaminharzen haben sich Mengen von 5–20%, insbesondere 5–10% als geeignet erwiesen, während bei der Polymerbeschichtung Mengen von 1–5% und insbesondere von 2–3% bevorzugt sind.

Das Modifizierungsmittel kann sowohl in Form von festem, granuliertem Wachs bzw. Harz als auch in Form einer Lösung eingesetzt werden. Als Lösungsmittel werden dabei bevorzugt leicht flüchtige organische Lösungsmittel verwendet, die nach dem Benetzen der Pigmentoberfläche leicht durch Abdunsten entfernt werden können. Insbesondere werden Lösungsmittel mit einem Siedebereich von etwa 100°C bis 150°C, wie z. B. Xylole oder Toluole bevorzugt. An das Lösungsmittel sind weiterhin die Anforderungen zu stellen, daß sich das Modifizierungsmittel gut darin löst bzw. dispergiert.

Die Beschichtung selbst geschieht durch einfaches Mischen der Komponenten. So kann z. B. das Pigment vorgelegt werden und mit dem Beschichtungsmittel oder der Lösung des Beschichtungsmittels gemischt werden. Falls das Beschichtungsmittel in Form einer Lösung zugesetzt wird, kann auch das Pigment in dieser Lösung dispergiert werden und das Lösungsmittel abgedunstet werden. Das Ausfällen des Beschichtungsmittels aus der wäßrigen Dispersion mittels pH-Wert-Änderung ist ebenfalls möglich. Weiterhin kann die Beschichtung durch Aufschmelzen der festen, granulierten Polymerverbindung erfolgen.

Nach Entfernung des Lösungsmittels bzw. nach Erkalten des als Schmelze aufgetragenen Beschichtungsmittels liegt das oberflächenmodifizierte Pigment als frei fließendes Pulver vor, das gut verarbeitet werden kann.

Die auf diese Weise hergestellten oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente zeichnen sich durch eine deutlich verbesserte Einarbeitbarkeit in Lacksysteme aus sowie durch eine verbesserte Witterungsbeständigkeit. Glanzverlust sowie Agglomeratbildung sind praktisch nicht zu beobachten.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der beschichteten Pigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Lacke, Kunststoffen und zur Kosmetikpräparation. Zur Erläuterung der Erfindung dienen die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

50 g Iridin 504 (mit Fe₂O₃ beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–60 µm der Fa. E. Merck, Darmstadt) werden in 300 ml Toluol suspendiert und mit 5 g Polyethylenwachs (Molmasse ca. 10000) versetzt. Die Suspension wird 0,5 h unter Rückfluß gekocht, wobei das Polyethylenwachs schmilzt. Beim Erkalten der Suspension adsorbiert das Polyethylenwachs auf dem Pigment. Das beschichtete Pigment wird abgesaugt und bei 80°C 2 h getrocknet.

Testergebnisse

a) Humidity-Eintauch-Test nach DIN 54001 (Acryl-Melaminharz-Lack)

Iridin 504/Polyethylen-Wachs: 4–5

Iridin 504 (mit Fe₂O₃ beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–60 µm der Fa. E. Merck, Darmstadt): 2 (min. = 1, max. = 5).

b) Kondenswassertest (Wasserlack auf Acrylatbasis)

Iridin 504 / Polyethylen-Wachs: gut

Iridin 504 : schlecht.

Das beschichtete Pigment zeigt im Gegensatz zum unbehandelten Pigment eine verbesserte Adhäsion der Lackierung am Untergrund und eine Verminderung der Blasenbildung.

c) Redispersierbarkeit und optische Prüfung

Die Redispergierbarkeit wurde bei den mit Polyethylenwachs beschichteten Pigmenten verbessert. Bei der Einarbeitung der behandelten Pigmente in Lacksysteme wird keine Agglomeration beobachtet.

Beispiel 2

5 50 g Iridin 9103 (mit TiO_2 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–40 μm der Fa. E. Merck, Darmstadt) werden vorgelegt und mit 5 g Melaminharz, gelöst in 100 ml Solvesso 150 der Fa. Synthese Boxmer (Kohlenwasserstoffgemisch im Siedebereich von 80–120°C bestehend aus Xylenen und verschiedenen Paraffinen), versetzt. Das Lösungsmittel wird anschließend unter Rühren abgedampft.

10 Die Testung der mit Melaminharz behandelten Pigmente ergab analoge Ergebnisse wie bei Beispiel 1.

Beispiel 3

15 50 g Iridin 103 (mit Fe_2O_3 beschichtetes Glimmerpigment der Teilchengröße 10–60 μm der Fa. E. Merck, Darmstadt) wird analog Beispiel 1 mit dem Polyethylenwachs AC 400 der Fa. Allied Signal beschichtet. Das beschichtete Pigment wurde im Humidity-Test nach DIN 54001 getestet und mit folgenden Werten in der Stabilität beurteilt:

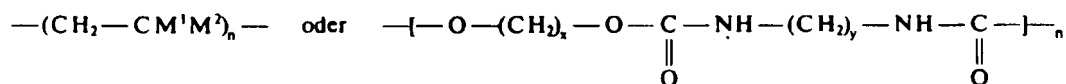
Iridin 103/AC 400: 4–5

Iridin 103: 2–3.

20 Die Redispergierbarkeit wurde bei den mit AC 400 beschichteten Pigmenten verbessert. Eine Agglomeration war im Lacksystem nicht zu beobachten.

Patentansprüche

25 1. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Pigmente mit 0,5–20% einer Polymerverbindung der Formel



worin

M^1 H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, ---COOR , ---NH_2 , ---COOH oder CONH_2

35 M^2 H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen

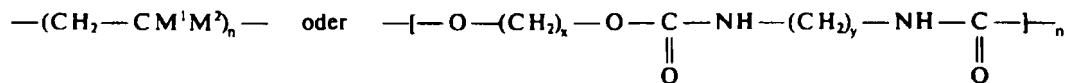
R Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,

x und y jeweils unabhängig voneinander 1–10, und

n > 1000

bedeutet, oder einem unsubstituierten oder substituierten Melaminharz überzogen sind.

40 2. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Perlglanzpigment mit einer Polymerverbindung der Formel



worin

50 M H, Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, ---COOR , ---NH_2 , ---COOH oder CONH_2

R Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,

x und y jeweils unabhängig voneinander 1–10, und

n > 1000 bedeutet, oder mit einem unsubstituierten oder substituierten Melaminharz beschichtet.

3. Oberflächenmodifizierte Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerverbindung ein Polyethylen- oder Polypropylenwachs ist.

55 4. Oberflächenmodifizierte Pigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Melaminharz Acrylmelamin ist.

5. Oberflächenmodifizierte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Perlglanzpigment ein mit Eisenoxid und/oder Titandioxid beschichtetes Glimmerpigment ist.

6. Verwendung der oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 in Formulierungen wie Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und zur Kosmetikpräparation.

60 7. Formulierungen enthaltend Pigmente nach Anspruch 1.